

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044683

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl. C08G 73/10
C07C211/54
C08G 73/02

(21)Application number : 10-213821

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.07.1998

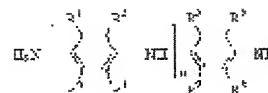
(72)Inventor : KOSHO HITOSHI
TAI HIROYOSHI

(54) DIAMINE HAVING OLIGO-ANILINE UNIT AND POLYIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a diamine capable of obtaining a polyimide precursor or a vernish of the polyimide having a high solubility and excellent in coating property and a solution stability as the solution, from which a uniform polyimide coating film having a high heat resistance is obtained, and as a raw material of a polyimide capable of forming a polyimide film having low resistance and high purity.

SOLUTION: This polyimide is obtained by reacting a diaminobenzene compound expressed by the formula [R1 to R8 are each independently hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, sulfo group, a cyclohexyl group which may have a substituting group, biphenyl group, bicyclohexyl group or a phenylcyclohexyl group; (n) is an integer of 3-1,000], a diaminobenzene compound in which its salt is formed with a lewis acid and a diamine containing at least 1 mole % diaminobenzene expressed by the formula with a tetracarboxylic acid and its derivative to form a polyimide precursor, and performing a ring closure reaction of the same or forming a salt of the diamino residue in the polyimide with an acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-44683
(P2000-44683A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 H 0 0 6
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-213821

(22)出願日 平成10年7月29日(1998.7.29)

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 古性 均

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オリゴアニリンユニットを有するジアミン及びポリイミド

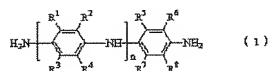
(57)【要約】

【課題】 溶液としては溶解性が高く塗布性、溶液安定性に優れたポリイミド前駆体又はポリイミドのワニスを得られ、またそれから得られるポリイミド塗膜が、均一で耐熱性が高く、且つ低抵抗で高純度なポリイミド膜となるポリイミドの原料である新規なジアミンの提供にある。

【解決手段】 一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物及び該ジアミノベンゼン化合物がルイス酸と塩を形成しているジアミノベンゼン化合物および一般式

(1)で表されるジアミノベンゼン化合物を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸及びその誘導体とを反応させ、ポリイミド前駆体とし、これを閉環させたポリイミド及び該ポリイミド中のジアミノ残基が酸と塩を形成しているポリイミドに関するものである。

【化1】

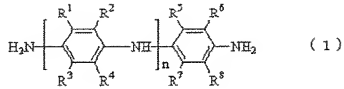


(但し、式中R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又は置換基を有していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、nは3～1000の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



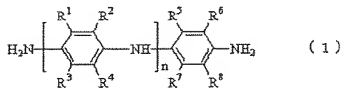
(但し、式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は 3 ～ 1000 の整数である。) で表されるジアミノベンゼン化合物。

【請求項 2】 一般式 (1) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、且つ n が 3 ～ 20 までの整数である請求項 1 記載のジアミノベンゼン化合物。

【請求項 3】 一般式 (1) で表されるジアミノベンゼン化合物がハロゲン、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、電解質アニオンから選ばれた少なくとも 1 種の電子受容性物質と塩を形成している請求項 1 または 2 に記載のジアミノベンゼン化合物。

【請求項 4】 下記一般式 (1)

【化 2】



(但し、式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は 3 ～ 1000 の整数である。) で表されるジアミノベンゼン化合物を少なくとも 1 モル% 以上有するジアミン成分とテトラカルボン酸及びその誘導体とを反応させ、還元粘度 0.5 ～ 5.0 dl/g (温度 30℃ の N-メチルピロリドン中、濃度 0.5 g/dl) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたことを特徴とするポリイミド。

【請求項 5】 一般式 (1) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、且つ n が 3 ～ 20 までの整数である請求項 4 記載のポリイミド。

【請求項 6】 一般式 (1) で表されるジアミノベンゼン化合物を少なくとも 5 モル% 以上含有する請求項 4 または 5 に記載のポリイミド。

【請求項 7】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体である請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載のポリイミド。

【請求項 8】 脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体が 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸 2 無水物である請求項 7 に記載のポリイミド。

【請求項 9】 テトラカルボン酸及びその誘導体がヘテロ環テトラカルボン酸である請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載のポリイミド。

【請求項 10】 一般式 (1) で表されるジアミンの残基が酸と塩を形成している請求項 4 乃至 9 のいずれかに記載のポリイミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なジアミンベンゼン化合物及び該化合物を原料として合成されるポリイミドに関するものであり、更に詳しくは工業的に製造容易な導電性高分子であるアニリン誘導体を有するジアミン及び、該化合物を原料化合物の 1 つとして合成されたポリイミドに関するものである。本発明のジアミンを用いて合成されたポリイミドは、従来知られているポリイミド被膜に比べ低い抵抗値を有することから帯電防止被膜などに有用である。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂はテトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応によって得られる線状の高分子であり、高引張り強度、強靱性を持ち、優れた電気絶縁性と耐薬品性を示す上、耐熱性が優れるという特徴を持っている。

【0003】従って、耐熱性のフィルム、コーティング膜、接着剤、成型用樹脂、積層用樹脂、繊維として使用するのに好適であり、近年これらの特徴を利用して、自動車部品、特殊機械部品、電気電子材料、宇宙航空機材料等への応用が盛んになってきている。特に近年の半導体素子、或いは液晶表示素子分野においては、上記特徴を生かした絶縁膜、緩衝膜、保護膜等或いは液晶表示素子の配向膜として多用されて来ている。

【0004】しかしながら、これらポリイミドの用途によっては、従来のポリイミドは絶縁性が高く、このために静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで素子特性上或いは素子製造上で様々な問題が生じる場合があった。

【0005】この為、従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帯電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。ポリイミドの低抵抗化の方法としては、従来から幾つかの方法がこころみられている。例えばポリイミド中に金属粉、或いは導電性金属酸化物を混入する方法や、イオン系界面活性材を使用する方法などが挙げられる。

【0006】しかしながら、これらの方法では、例えば均一な塗膜が得られなかったり、透明性が損なわれたり、或いはイオン性不純物が多くなり電子デバイス用途には適さないなどの問題があった。

【0007】一方、低抵抗なポリマー材料としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等に代表さ

れるいわゆる導電性ポリマーが挙げられる。この様な導電性ポリマーはアニリン、ピロール、チオフェン又はその誘導体をモノマー原料とし酸化剤によって化学酸化重合によって重合するか、もしくは電気化学的に重合する手法によって得ることができる。またこのような手法によって得られた導電性ポリマー材料は、一般にはルイス酸などの酸をドーピングすることによって高い導電性を示すことが知られている。このようにして得られて導電性高分子は、帯電防止剤、電磁波シールド剤などに応用する事が出来る。

【0008】しかしながら、上記記載の方法で重合された導電性ポリマー材料は、一般に溶剤への溶解性が低いことから、有機溶剤に溶解もしくは分散したワニスを用いたフィルムはもろく機械的強度が小さく強靱な塗膜を得ることが困難であった。更に有機溶剤に溶解した導電性ポリマーであっても多くの場合ゲル化してしまいそのワニスの安定性は極めて悪いものであった。

【0009】即ち、この様ないわゆる導電性ポリマーは、低抵抗であることから、実用上、優れた帯電防止能を有し、また電荷の蓄積等の面でも優れた性能を有する。しかしながら溶液の安定性或いは塗膜性状の面で必ずしも満足できるものではなく、この点が改善された低抵抗ポリマー材料が求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のポリイミドの絶縁性が高く、このために静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで様々な問題が生じる場合があった。この為、従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帯電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。

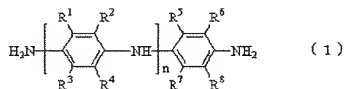
【0011】本発明の目的は、上記の問題が無い、即ち、溶液としては溶解性が高く塗布性、溶液安定性に優れたポリイミド前駆体又はポリイミドのワニスが得られ、またそれから得られるポリイミド塗膜が、均一で耐熱性が高く、且つ低抵抗で高純度なポリイミド膜となるポリイミドの原料である新規なジアミンの提供にある。これによって帯電防止、或いは電荷蓄積の小さいポリイミドフィルム或いは塗膜を形成することが出来る。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式(1)

【0013】

【化3】



(但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又は置換基を有

していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は3~1000の整数を示す。)で表されるジアミノベンゼン化合物及び該ジアミノベンゼン化合物がルイス酸と塩を形成しているジアミノベンゼン化合物に関するものである。

【0014】更に、本発明は前記一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸及びその誘導体とを反応させ、還元粘度が0.05~5.00dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたポリイミド及び該ポリイミド中のジアミノ残基が酸と塩を形成しているポリイミドに関するものである。

【0015】即ち、導電性高分子の電気伝導向上、被膜強度向上、ワニス安定を目的に検討した結果、構造が明確なオリゴアニリンが安定した特性を示すことを利用し、更にポリイミド主鎖に対しこのオリゴアニリンをブランチさせたグラフト型ポリマーが安定した電氣的及び機械的特性を示すことが明らかとするに至った。

【0016】以下本発明についてその詳細を説明する。

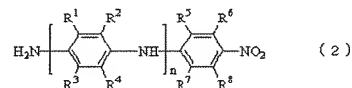
【0017】

【発明の実施の形態】本発明のジアミノベンゼン化合物は合成が容易であり、ポリイミド、ポリアミドなどの原料として有用である。

【0018】本発明の一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物は及びジアミン部、オリゴアニリン部、更にそれらを連結する結合部Aにより構成され、その合成法方は、特に限定されるものではないが、例えば、以下に述べる方法により合成することができる。ジアミンの合成においては、対応する一般式(2)、(3)で示す

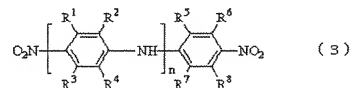
【0019】

【化4】



【0020】

【化5】



ニトロ体もしくはジニトロ体を合成し、更に、通常の方法でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。

【0021】置換基 R^1 から R^8 は一般的には水素であるが、溶剤に対する溶解性を上げるためアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基、フェニルシクロヘキシル基、スルホン酸基などが適している。例えばアルキル基としては一般的に

はメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基等があるが、炭素数としては1から4が一般的であるが、炭素数20までの導入は可能である。

【0022】中間体としてのオリゴアニリンは上記置換基を有する芳香族アミン塩酸塩と芳香族アミンとの脱塩化アンモニウム反応によっても得られる。オリゴアニリン部のnの数は3~1000、好ましくは3~200である。その溶解性を考慮する場合は、3~20が望ましい。

【0023】以上、述べたような製造方法によって得られる前記一般式(1)で表される本発明のジアミノベンゼン化合物は、テトラカルボン酸及びその誘導体との重縮合を行うことにより、主鎖導電性を示すオリゴアニリン誘導体を有するポリイミドを合成することができる。テトラカルボン酸の誘導体とは、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸2無水物である。

【0024】酸とオリゴアニリンのドーパ(塩形成)に関しては、酸としてルイス酸、プレンステッド酸等を用いることができるが、有機溶剤に溶解させたオリゴアニリンにドーピングする場合は、塩化第一鉄などのルイス酸やカンファスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホサリチル酸のような有機酸が望ましい。

【0025】本発明のポリイミドを得る方法は特に限定されていない。具体的にはテトラカルボン酸及びその誘導体は特に限定されない。

【0026】その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジントラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジハロゲン化物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれら酸2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれら2無水物

並びにこれらのジカルボン酸ジハロゲン化物などが挙げられる。

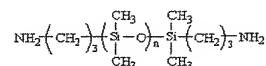
【0027】これらテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0028】本発明は、テトラカルボン酸及びその誘導体と一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物(以下、ジアミン(1)と略す)とそれ以外の一般のジアミン(以下一般ジアミンと略す)を共重合することによって側鎖に導電性を有する分子鎖を有するポリイミドとする。従って本発明のポリイミドを得るためには使用されるジアミン成分は、ジアミン(1)を必須成分とする。本発明で用いるジアミン成分中のジアミン(1)の量は特に限定しないが、少なくとも1モル%以上、好ましくは5モル%以上であるが、導電性に注目するなら100モル%が特に好ましい。

【0029】ジアミン(1)以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであって、特に限定されるものではない。あえて具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には

【0030】

【化6】



(式中、nは1~10の整数を表す)等のジアミノシロキサン等が挙げられる。

【0031】又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対する

ジアミン (1) のモル数の割合を調整することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改善できる。

【0032】テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミン (1) 及び一般ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸 2 無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸 2 無水物のモル数とジアミン (1) と一般ジアミンの総モル数との比は 0.8 から 1.2 であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が 1 に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0033】重合度が小さすぎる場合は使用する際ポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。

【0034】従って本反応に於ける生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で 0.05 ~ 5.00 dl/g (温度 30℃ の N-メチルピロリドン中、濃度 0.5 g/dl) とするのが好ましい。

【0035】テトラカルボン酸 2 無水物と 1 級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般には N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に 1 級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸 2 無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後脱水閉環イミド化する方法がとられる。

【0036】テトラカルボン酸 2 無水物と 1 級ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は -20 から 150℃、好ましくは -5 から 100℃ の任意の温度を選択することができる。

【0037】更に、このポリイミド前駆体を 100 から 400℃ で加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン/無水酢酸などのイミド化触媒をもちいて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。

【0038】本発明のポリイミド及び/又はポリイミド前駆体に対して、ルイス酸等酸をドーピングすることにより、より低抵抗なポリイミド膜を得ることが出来る。本発明のポリイミドにドーピングする方法及び用いるドーパント及びその誘導体は特に限定されるものではない。

【0039】ドーピングは一般には硫酸や塩酸などの無機酸を添加する方法、または有機酸をポリイミド前駆体に添加することで行うことができる。また、塩化第一鉄等を添加する方法もある。ドーピング濃度としてはアニリンオリゴマーの分子量によって異なるが、一般にはアニリンオリゴマー中の窒素原子 1 個に対して 1 個以下のドーパントとなる様に添加することが好ましい。更には、塗膜を形成した後、塩酸蒸気にさらしたり、ヨウ素蒸気にさらすことによってドーピングを行うこともできる。

【0040】本発明のポリイミドの塗膜を形成するには通常ポリイミド前駆体溶液をそのまま基材に塗布し、基材上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、又、生成したポリイミド前駆体を大量の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。

【0041】上記ポリイミド前駆体の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

【0042】それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶媒が得られない溶媒であっても、均一溶媒が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0043】又、基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

【0044】また、加熱イミド化させる温度は 100 ~ 400℃ の任意の温度を採用できるが、特に 150 ~ 350℃ の範囲が好ましい。

【0045】一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸 2 無水物と 1 級ジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、150 ~ 350℃、好ましくは 120 ~ 250℃ の任意の温度を選択できる。

【0046】又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ分離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては 2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトンなどが挙げられる。その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。その例として

はエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0047】又、基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

【0048】この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にポリイミド塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80から150℃で十分である。

【0049】また本発明のポリイミドを形成する際の塗布方法としてはディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート、刷毛塗りなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0050】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

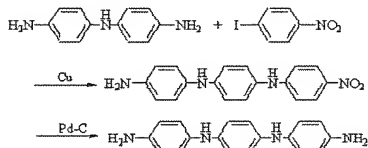
実施例 1

(4-アミノフェニル) (4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミンの合成

以下の様に2行程で合成した

【0051】

【化7】



200ml 4つ口フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルアミン1.99g (0.01mol)、p-ニトロ沃化ベンゼン3.99g (0.016mol)、Cu 2.48g (0.04mol)を加え、これにN, N-ジメチルホルムアミド30gを添加し110℃、窒素雰囲気下24時間攪拌し反応させた。反応終了後、未反応物を濾別した後に濾液の溶剤を乾固させシリカゲルクロマトにより目的物を1.2gを抽出した。収率37%、IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-アミノフェニル) (4-((4-ニトロフェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)

MS: 320

さらにジオキサンを溶媒に用い、得られたニトロ体の8wt%のPd-Cにより60℃で還元し目的物であるジアミンを得た。得られたジアミンをジオキサンにより再

結晶し目的物0.95gで得た。IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-アミノフェニル) (4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミン確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン) : MS: 292

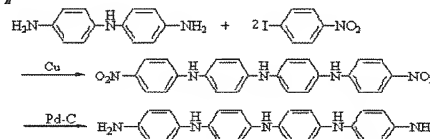
実施例 2

(4-アミノフェニル) (4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの合成

以下の様に2行程で合成した。

【0052】

【化8】



200ml 4つ口フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルアミン1.14g (5.72mmol)、p-ニトロ沃化ベンゼン4.27g (17.26mmol)、Cu 1.45g (22.88mmol)を加え、これにN, N-ジメチルホルムアミド30gを添加し110℃、窒素雰囲気下24時間攪拌し反応させた。反応終了後、未反応物を濾別した後に濾液の溶剤を乾固させシリカゲルクロマトにより目的物を0.64gを抽出した。収率25%。IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル) (4-((4-ニトロフェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)

MS: 441

さらにジオキサンを溶媒に用い、得られたニトロ体の8wt%のPd-Cにより60℃で還元し目的物であるジアミンを得た。得られたジアミンをジオキサンにより再結晶し目的物0.95gで得た。IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-アミノフェニル) (4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン) :

MS: 381

実施例 3

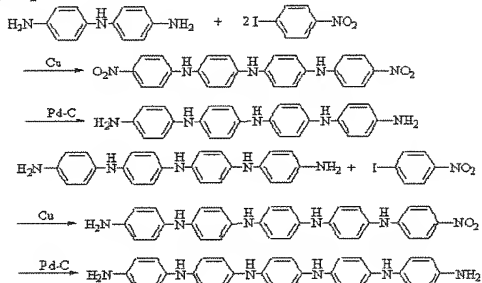
(4-アミノフェニル) (4-((4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの合成

ル) アミノ) フェニル) アミン の合成:

以下の様に4行程で合成した。

【0053】

【化9】



先ず実施例2に従い化合物(4-アミノフェニル)(4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミンを合成する。これを200ml 4つ口フラスコに2.18g(5.72mmol)、p-ニトロ沃化ベンゼン4.27g(17.26mmol)、Cu1.45g(22.88mmol)を加え、これにN,N'-ジメチルホルムアミド30gを添加し110℃、窒素雰囲気下24時間攪拌し反応させた。反応終了後、未反応物を濾別した後に濾液の溶剤を乾固させシリカゲルクロマトにより目的物を0.64gを抽出した。収率25%IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-((4-ニトロフェニル)アミノ)フェニル)(4-((4-((4-ニトロフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1,4-ジ置換ベンゼン)

MS: 432

さらにジオキサンを溶媒に用い、得られたニトロ体の8wt%のPd-Cにより60℃で還元し目的物であるジアミンを得た。得られたジアミンをジオキサンにより再結晶し目的物0.95gで得た。IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする(4-アミノフェニル)(4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、820 cm⁻¹ (1,4-ジ置換ベンゼン):

MS: 402

実施例4

ポリイミドの合成

実施例1で得られた(4-アミノフェニル)(4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミンの2.28g(0.0078mol)をN-メチルピロリドン25.22gに溶解させ、4,9-ジオキサトリシ

(7)

特開2000-44683

12

クロ[5.3.0.0.<2,6>]テ^hカン1.45g(0.00741mol)を添加して室温で24時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0054】得られたポリイミド前駆体の還元粘度は0.63dl/g(0.5w%,25℃)であった。

【0055】この溶液をガラス基板にコートし250℃/1時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。

10 IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1,4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板の上にスピコートし80℃のホットプレート上で乾燥後、250℃/60分焼成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積個有抵抗を測定したところ10¹³ Ωcm代を示した。

実施例5

20 ポリイミドの合成

実施例2で得られた(4-アミノフェニル)(4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの2.97g(0.0078mol)をN-メチルピロリドン25.22gに溶解させ、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0.<2,6>]テ^hカン1.45g(0.00741mol)を添加して室温で24時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

30 【0056】得られたポリイミド前駆体の還元粘度は0.58dl/g(0.5w%,25℃)であった。

【0057】この溶液をガラス基板にコートし250℃/1時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。

IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1,4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板の上にスピコートし80℃のホットプレート上で乾燥後、250℃/60分焼成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積個有抵抗を測定したところ10¹² Ωcm台を示した。

実施例6

ポリイミドの合成

実施例3で得られた(4-アミノフェニル)(4-((4-((4-アミノフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの3.14g(0.0078mol)をN-メチルピロリドン25.22gに溶解させ、4,9-ジオキサトリ

50

シクロ [5. 3. 0. 0. <2, 6>] テカン 1. 45 g (0. 00741 mol) を添加して室温で 24 時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0058】得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0. 58 dl/g (0. 5 w%, 25°C) であった。

【0059】この溶液をガラス基板にコートし 250°C / 1 時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜の IR 測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。IR : 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νC N)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板上にスピコートし 80°C のホットプレート上で乾燥後、250°C / 60 分焼成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積固有抵抗を測定したところ 10¹⁰ Ω cm 台を示した。

比較例 1

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0. <2, 6>] デカン 1. 45 g (0. 0047 mol) を m-フェニレンジアミン 0. 84 g (0. 0078 g) 添加して室温で 24 時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調整した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 1. 10 dl/g (0. 5 w%, 25°C) であった。この溶液をガラス基板にコートし 250°C / 1 時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜の IR 測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。

IR : 3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm

⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

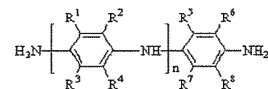
MS : 442。

【0060】また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板上にスピコートし 80°C のホットプレート上で乾燥後、250°C / 60 分焼成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積固有抵抗を測定したところ 10¹⁶ Ω cm 台を示した。実施例 7

(ルイス酸ドーピングに伴う電気伝導度測定) 以下に示すジアミン化合物にルイス酸として塩化鉄をドーピングし、その電気伝導度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0061】

【化 10】



【0062】

【表 1】表 1

20

n 体積固有抵抗値 (Ω cm)

2	7 × 10 ¹³
3	2 × 10 ¹²
4	6 × 10 ¹⁰

【0063】

【発明の効果】本発明のジアミノベンゼン化合物は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、塗膜性状に優れ且つ帯電防止性或いは低電荷蓄積性を有するポリイミドが得られる。このようなポリイミドは各種電子デバイス用コート剤として有用である。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA01 AB46 AC11 AC24 AC51
AC52 BB15 BB20 BU46
4J043 PA02 PA04 PA19 PC015
QB23 QB26 QB31 RA06 RA35
SA42 SA43 SA44 SA46 SA47
SA72 SA82 SB01 TA14 TA22
TA26 TB01 UA022 UA032
UA041 UA121 UA122 UA131
UA132 UA141 UA151 UA161
UA171 UA181 UA222 UA252
UA261 UA262 UA362 UA632
UA662 UA682 UA761 UB011
UB012 UB021 UB022 UB061
UB062 UB121 UB122 UB131
UB151 UB152 UB241 UB301
UB302 UB312 UB351 UB401
UB402 VA011 VA021 VA022
VA031 VA041 VA051 VA061
VA062 VA081 VA091 WA07
YA06 YA08 YB05 YB13 YB18
ZB11